

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-280603

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01

(21)Application number : 11-087502

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 30.03.1999

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROKAZU
ISHIMARU TOMOKO

(54) INK JET RECORDING SHEET AND METHOD FOR FORMING RECORD USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet record having good water resistance and good preservation even in the case of using outdoor by obtaining an ink jet image having excellent ink absorbency and image colorability by an ink jet recording system.

SOLUTION: In the ink jet recording sheet comprising an ink receiving layer containing an inorganic pigment from near a support on the support, and a layer mainly containing thermoplastic organic polymer fine particles, as the pigment, at least one type of pigment selected from the group consisting of amorphous silica fine particles synthesized by a vapor phase method, alumina hydrate, and a-type aluminum oxide fine particles, and a layer obtained by fusion bonding thermoplastic organic polymer fine particles by ink jet recording the sheet, then dissolving or melting the thermoplastic organic polymer fine particle layer by heating or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-280603

(P2000-280603A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル (参考)

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B 2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

A 2 H 0 8 6
1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-87502

(22) 出願日

平成11年3月30日 (1999.3.30)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 山本 浩和

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 石丸 智子

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

Fターム (参考) 2C056 EA13 FC06

2H086 BA04 BA05 BA12 BA15 BA33

BA34

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート及びそれを使用した記録物の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、インクジェット記録方式においてインク吸収性、画像色彩性に優れたインクジェット画像が得られ、屋外などで使用した場合でも耐水性、保存性の良い、インクジェット記録物を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 支持体に該支持体に近い方から無機顔料を含有するインク受容層、主として熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層を設けたインクジェット記録用シートであって、該無機顔料として気相法により合成された非晶性シリカ微粒子、アルミナ水和物、 γ 型酸化アルミニウム微粒子の群から選択された少なくとも1種の顔料を主として含有するインクジェット記録用シートをインクジェット記録後、該熱可塑性有機高分子微粒子層を加熱等で溶解または融解して、該熱可塑性有機高分子微粒子が融着した層するインクジェット記録シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも片面に該支持体に近い方から無機顔料を含有するインク受容層、主として熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層を設けたインクジェット記録用シートであって、該無機顔料が主として、気相法により合成された非晶性シリカ微粒子、アルミナ水和物、 γ 型酸化アルミニウム微粒子の群から選択された少なくとも1種であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】 主として熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層が、コロイダルシリカを該熱可塑性有機高分子微粒子の重量の30%以下含有する請求項1記載のインクジェット記録シート。

【請求項3】 請求項1～2に記載のインクジェット記録シートに、インクジェット記録後、該熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層を溶解または融解して、該熱可塑性有機高分子微粒子が融着した層とすることを特徴とする記録物の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録シートに関するものであり、更に詳しくは、特定の無機微粒子を含有する下層を設け、その上に熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層を設けたインクジェット記録シートであり、インクジェット記録後該層を被膜化することにより、色彩性、インク吸収性及び耐水性の優れた記録物が得られるインクジェット記録シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録シートに付着させ、画像、文字等の記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大い、現像一定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として種々の用途において急速に普及している。又、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得ることが可能であるし、更に、作成部数が少なくて済む用途においては、写真技術によるよりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0003】インクジェット記録方式で使用される記録シートとしては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙を使うべく、装置やインク組成の面から努力がなされてきた。しかし、装置の高速化・高精細化或はフルカラー化等インクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録シートに対してもより高度な特性が要求されるようになった。即ち、当該記録シートとしては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮や

かであること、インクの吸収が早くて印字ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が均一に必要以上に大きくなく、且つ周辺が滑らかでばやけないこと、経時や環境で画質の変化がないこと例えば、耐光性、耐水性、耐オゾン性に優れていること等が要求される。

【0004】このような要求に対して、従来からいくつかの提案が行われてきた。インク吸収性向上や印字ドットの拡散防止に対しては支持体上にインク受容層を設ける方法（特開昭52-9074号公報、同58-72495号公報等）、インク受容層中におけるインク中の染料成分の分布状態が色彩性や鮮鋭性に影響することに着目して、染料成分を吸着する特定の剤を用いる方法（特開昭55-144172号公報）等が示されている。又、耐光性、耐水性、耐オゾン性を向上させるために、塩基性オリゴマーを含有させること（特開昭60-11389号公報）、基材中又は基材上の塗工層にポリビニルアミン共重合物を用いること（特開昭64-8085号公報）等が開示されている。

【0005】更に、用途の多様化に伴って、ポスターやPOPアートに使用されたり、裏面に粘着剤層を設けて、価格表示用ラベル、商品表示（バーコード）用ラベル、品質表示用ラベル、計量表示用ラベル、広告宣伝用ラベル（ステッカー）等のラベル用途、広い範囲の被着体に良く接着し、貼り付け作業が簡単なため、他面に粘着層を介して感熱特性、磁気特性、オフセット印刷適性を有するシート等と貼り合わせて複合した機能を付加させることも可能となることから、切符、定期券、各種カード等への応用も広がりつつある。

【0006】しかしながら、これらの特性に対する要求は次第に高度になり、厳しくなる一方で、大判のポスター等に使用される用途においては、これらが屋外で使用され、風雨にさらされたり、直射日光にさらされたりすることも多くなった。従って、これらの環境に対抗できる能力をも保有することが、インクジェット記録シートに要求される場合もある。

【0007】従来からインクジェット記録方式では、インクとして水性或は油性の溶媒中に染料や顔料を溶解あるいは分散させたインクが使用されてきた。中でも各種の水溶性染料を水または水と有機溶媒との混合物に溶解させた水溶性染料インクが主流である。水溶性染料インクはインクジェット記録装置のインク吐出ヘッドのメンテナンス性に優れており、また、印字後の発色性、解像力等に優れている。しかし、水溶性なるが故に記録画像の耐水性に問題がある。また、水溶性染料は本来耐候性（光や空気、温湿度による画像の退色や消失）が劣るため特に記録シートを屋外展示する場合急速に画像が退色したり、消失したりする欠点がある。

【0008】インクジェット記録シートの形態としては、所謂、上質紙・ボンド紙等に代表される普通紙タイプと上質紙等の紙、合成紙、合成樹脂フィルム等の支持

体面上にインク受容層を設けた塗工タイプに大別される。塗工タイプのインクジェット記録シートは、塗設されたインク受容層の種々特性が印字品質に直接影響することから、吸収性に対しては顔料の比表面積や形状の選択、色彩性や色再現性等については顔料の透明性や屈折率の検討、画像品質にたいしては塗層構造や表面形状等、用紙の波打ち等の改善については水中伸度、合成繊維やガラス繊維の配合といった種々の検討、更には塗工方法等について種々検討がなされてきた。

【0009】更にインクジェット記録後に、表面にフィルムを貼り合せたり、クリアな樹脂層を塗工したり、前もってインク受容層表面に熱可塑性有機高分子微粒子の層を設けておき、インクジェット記録後に該熱可塑性有機高分子微粒子を溶融する事によって耐水性や光沢を得ようとする試み(特開昭59-201891号公報、特開昭62-183383号公報、特開平01-182055号公報、特開平01-182081号公報、特開平02-81663号公報、特開平07-237348号公報)もなされている。印字後に熱可塑性有機高分子微粒子の層を緻密化する方法としては、バライタ写真印画紙の乾燥に用いられるフェロタイプ乾燥機のような熱ドラムに圧着するあるいは加圧、加熱の2本のロールの間を通す等種々の方法があるが、一般的には加熱した平滑な金属ロールに圧着することにより緻密化する場合が多い。この緻密化処理により熱可塑性有機高分子微粒子層が成膜されて耐水性、耐候性、光沢性或は透明性を得るという提案であるが、熱ドラムや熱ロールの表面に該熱可塑性有機高分子微粒子が粘着してしまう等の問題があり、更なる改善が求められていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクジェット記録方式においてインク吸収性、画像色彩性に優れたインクジェット画像が得られ、屋外などで使用した場合でも耐水性、保存性の良い、インクジェット記録物を、提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、支持体の少なくとも片面に該支持体に近い方から無機顔料を含有するインク受容層、主として熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層を設けたインクジェット記録用シートであって、該無機顔料が主として、気相法により合成された非晶性シリカ微粒子、 γ 型酸化アルミニウム微粒子、アルミナ水和物の群から選択された少なくとも1種であるインクジェット記録用シートをインクジェット記録後、該熱可塑性有機高分子微粒子層を加熱等で溶解または融解して、該熱可塑性有機高分子微粒子が融着した層することで、前記目的を達成できるインクジェット記録物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0012】また、主として熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層が、コロイダルシリカを該熱可塑性有機高

分子微粒子の重量の30%以下含有する層であるインクジェット記録シートである。

【0013】更に、上記本発明のインクジェット記録シートに、インクジェット記録後、該熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層を加熱等により、溶解または融解して、該熱可塑性有機高分子微粒子が融着した層とすることを特徴とする記録物の作成方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明のインクジェット記録シートについて、詳細に説明する。本発明で使用するインクジェット記録用シートは、表層に熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層を有し、支持体と熱可塑性有機高分子微粒子を含有する層との間には、気相法により合成された非晶性シリカ微粒子、 γ 型酸化アルミニウム微粒子、アルミナ水和物の群から選択された少なくとも1種の顔料を主として含有するインク受容層がある構成である。

【0015】上記記録シートの支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えば、

a) LBKP、NBKPなどの化学バルブ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGPなどの機械バルブ、DIPなどの古紙バルブなどの天然バルブと従来公知の顔料を主成分として、バインダーおよびサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤などの各種添加剤を1種以上用いて混合したスラリーを用い、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などの各種装置で抄造された非塗工紙類；

【0016】b) 非塗工紙に、澱粉、ポリビニルアルコールなどでのサイズプレスやアンカーコート層を設けた紙や、それらの上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙類；

【0017】c) マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を施したような非塗工紙類；

【0018】d) 非塗工紙あるいは塗工紙の両面または片面に溶融押し出し法などにて高密度、或は低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどをコートしたレジコート紙類；

【0019】e) ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどの透明合成樹脂フィルムやこれら材料に顔料、発泡剤などを含有して透明度を低下させた半透明合成樹脂フィルム類；

【0020】f) ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、アクリル酸エステル類などの熱可塑性樹脂と炭酸カルシウム、タルク、シリカ、焼成クレーなどの無機顔料を混合して延伸積層した合成紙等；

【0021】g) あるいはこれら支持体の表面にコロナ

放電処理、火炎処理、プラズマ処理、アンカー層塗工処理などの易接着性を改良したようなものを好適に用いることができる。

【0022】さらに、これらの支持体には、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、艶消しカレンダー、摩擦カレンダー、ブラシカレンダーなどのカレンダー処理を行うことができる。支持体の坪量としては、通常50～300g/m²程度のものが用いられる。

【0023】合成非晶質シリカには、乾量基準でSiO₂ 93%以上、Al₂O₃ 約5%以下、Na₂O 約5%以下から構成される微粒子であり、いわゆるホワイトカーボン、シリカゲルや微粉末シリカなどがある。合成非晶質シリカ微粒子の製造方法としては、気相法（乾式法）と湿式法がある。湿式法には沈殿法とゲル法があり、ホワイトカーボンや、微粉末シリカゲルなどがある。気相法とは、揮発性金属化合物の蒸気の熱分解や、原材料の加熱、蒸発、生成した気相種の冷却、凝縮による微粒子製造方法である。

【0024】本発明でいう、気相法により合成された非晶性シリカ微粒子は、上記の気相法により合成されたシリカである。気相法により合成された非晶性シリカ微粒子として市販されている製品としては、アエロジル（デグサ社）が該当する。

【0025】本発明で使用する気相法により合成された非晶性シリカ微粒子は、特に一次粒子の平均粒径が5乃至80nmであるものが好ましい。一次粒子径が5nm未満である場合には、取り扱い性が難しく、80nmを越える場合には光沢の低下が著しい。ここでいう一次粒子の平均粒子径は、それを電子顕微鏡で撮影したときの平均投影面積を測定し、これを円に換算したときの直径を表す。

【0026】本発明に用いられる気相法により合成された非晶性シリカ微粒子を含む塗工層には、他の無機あるいは有機の微粒子を、気相法により合成された非晶性シリカ微粒子100部に対して40部以内で配合することも出来る。

【0027】本発明に用いられるもう一つの無機顔料は、γ型酸化アルミニウム微粒子である。酸化アルミニウムは、種々の結晶型が存在する中、熱力学的に安定なα型と不安定なγ型の2種類に大別できる。本発明に用いられる酸化アルミニウムは、熱力学的に不安定なγ型である。また、結晶学的に分類すると、さらにガンマグループとデルタグループに分けることができ、デルタグループの結晶形態を有する微粒子の方が好ましい。

【0028】本発明に用いられるγ型酸化アルミニウム微粒子は、1次粒子の平均粒子径が80nm以下であることが好ましい。1次粒子の平均粒子径が小さい場合、2次粒子は溶液中の分散安定性に優れ、このような微粒子から構成されたインク受容層は、透明性に優れ、クラッ

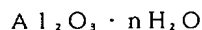
クの発生も少なく、画像の滲みも発生し難い。一方、1次粒子の平均粒子径が大きい場合、2次粒子は溶液中の分散安定性に劣り、このような粒子から構成されるインク受容層は、ヘイズがかかり、クラックが発生しやすく、画像の滲みも発生し易くなる。γ型酸化アルミニウム微粒子の1次粒子の平均粒子径が80nm以下であるとき、インク受容層にクラックの発生がなく、透明性に優れたインク受容層を得ることができる。より好ましくは30nm以下である。

【0029】γ型酸化アルミニウム微粒子は、一般に、1次粒子が数個以上凝集して構成される2次凝集形態（以下、2次粒子と記す）を形成して存在している。また、γ型酸化アルミニウム微粒子の2次粒子は、粒子径が数十から数万nmまでの範囲で存在している。本発明に用いられるγ型酸化アルミニウム微粒子は、2次粒子径が2000nm以下であることが好ましい。更には1000nm以下であることが好ましい。2次粒子を2000nm以下にする方法としては、γ型酸化アルミニウム微粒子の2次粒子をビーズミルや超音波ホモキサー、高圧式ホモジナイザーなどの手段で粉碎する方法等がある。2次粒子径が2000nmを越えると、インク吸収性は増大するが、インク受容層が脆く、透明性に欠ける。粉碎手段としては、超音波ホモキサーや高圧式ホモジナイザーを用いる方が好ましく、ビーズミルなどの他の粉碎方法では、γ型酸化アルミニウムが硬い結晶であるために、粉碎容器から異物が混入し易く、透明性の低下や欠陥の発生の原因となる。γ型酸化アルミニウム微粒子は、インク吸収性に優れ、乾溶性、インク定着性等の印字品質もよく、超微粒子化することで、高比率でインク受容層に含有させても透明性に優れたインクジェット記録媒体を得ることができる。

【0030】インク受容層中に含まれるγ型酸化アルミニウム微粒子量は、固形分換算で単位平方メートル当たり5g～40gが好ましい。γ型酸化アルミニウム微粒子の含有量が上記範囲を下回る場合には、インク吸収性が不足する傾向を与え、上記範囲を超える場合には、製造工程上、乾燥が困難となる。γ型酸化アルミニウム微粒子は、市販品として、デルタグループに属する酸化アルミニウムC（日本アエロジル（株）社製）、ガンマグループに属するAKP-G015（住友化学（株）社製）等として入手できる。

【0031】本発明に用いられるγ型酸化アルミニウム微粒子を含む塗工層には、後述する他の無機あるいは有機の微粒子を、γ型酸化アルミニウム微粒子100部に対して40部以内で配合することも出来る。

【0032】本発明に用いられる更にもう一つの無機顔料は、アルミナ水和物であり、下記の一般式により表すことができる。



アルミナ水和物は組成や結晶形態の違いにより、ジブサ

イト、バイアライト、ノルストランダイト、ペーマイト、ペーマイトゲル（擬ペーマイト）、ジアスポア、無定形非晶質等に分類される。中でもペーマイトおよび擬ペーマイトは、上記の式中の n の値が1である場合はペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が1を越え3未満である場合は擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を表す。 n が3以上では非晶質構造のアルミナ水和物を表す。好ましいアルミナ水和物は、少なくとも n が1を越え3未満の擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物である。

【0033】アルミナ水和物より構成されるキセロゲルが十分なインク吸収速度を有するには、キセロゲルの平均細孔半径が1乃至10nmであることが好ましく、特に、3乃至7nmであることが好ましい。細孔半径が小さすぎるとインクの吸収が困難となり、細孔半径が大きすぎると、インク中の染料の定着が悪くなり画像の滲みが発生する。

【0034】アルミナ水和物より構成されるキセロゲルが十分なインク吸収容量を有するには、キセロゲルの細孔容積が0.3乃至0.8ml/gの範囲であることが好ましく、特に、0.4乃至0.6ml/gの範囲であることが好ましい。インク受容層の細孔容積が大きい場合にはインク受容層にひび割れや粉落ちが発生し、細孔容積が小さい場合にはインクの吸収が遅くなる。更に、単位面積当たりのインク受容層の溶媒吸収量は5ml/m²以上、特に10ml/m²以上であることが好ましい。単位面積当たりの溶媒吸収量が小さい場合には、特に多色印刷を実施した場合にインクが溢れることがある。

【0035】アルミナ水和物がインク中の染料を十分に吸収し、定着するにはBET比表面積が70乃至300m²/gの範囲であることが好ましい。BET比表面積が大きすぎると細孔径分布が小さい方へ片寄って、インク中の染料の定着効率が悪くなり、画像の滲みが発生する。逆に、BET比表面積が小さすぎるとアルミナ水和物の分散が困難となる。

【0036】アルミナ水和物の形状は、平板状、繊維状、針状、球状、棒状等のいずれでもよく、インク吸収性の観点から好ましい形状は平板状である。平板状のアルミナ水和物は、平均アスペクト比3〜8であり、好ましくは平均アスペクト比が3〜6である。アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で表される。ここで粒子の直径とは、アルミナ水和物を電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積に等しい円の直径を表す。アスペクト比が上記の範囲より小さい場合は、インク受容層の細孔径分布が狭くなり、インク吸収性が低下する。一方アスペクト比が上記の範囲を超える場合は、粒子を揃えてアルミナ水和物を製造することが困難となる。

【0037】アルミナ水和物は、アルミニウムイソプロ

ポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の方法によって製造することができる。また、アルミナ水和物の粒子径、細孔径、細孔容積、比表面積、表面水酸基の数等は、析出温度、熟成時間、液pH、液濃度および共存塩類等によって制御することができる。

【0038】アルミナ水和物を得る方法としては、特開昭57-88074号公報、同62-56321号公報、特開平4-275917号公報、同6-64918号公報、同7-10535号公報、同7-267633号公報、米国特許第2,656,321号、Am. Ceramic Soc. Bull., 54, 289 (1975)等にアルミニウムアルコキシドを加水分解する方法が開示されている。アルミニウムアルコキシドとしては、イソプロポキシド、プロポキシド、2-ブトキシドなどが挙げられる。

【0039】その他のアルミナ水和物を得る方法としては、特開昭54-116398号公報、同55-23034号公報、同55-27824号公報、同56-120508号公報に例示されているが如きアルミニウムの無機塩またはその水和物を原料として得る方法が一般的である。これらの無機塩としては、例えば塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アンモニウムシヨウバン、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、水酸化アルミニウム等やそれらの水和物を挙げることができる。

【0040】インク受容層中に含まれるアルミナ水和物量は、固形物換算で単位平方メートル当たり5g〜60gが好ましい。アルミナ水和物の含有量が上記の範囲を下回る場合には、インク吸収性が不足する傾向を与え、上記の範囲を超える場合には、製造工程上、乾燥が困難となる。

【0041】本発明に用いられるアルミナ水和物を含む塗工層には、他の無機あるいは有機の微粒子を、アルミナ水和物100部に対して40部以内で配合することも出来る。

【0042】無機あるいは有機の微粒子としては、従来公知の各種顔料を用いることができる。例えば、シリカ（コロイダルシリカ、湿式法非晶質シリカ）、アルミナ或はアルミナ水和物（アルミナゾル、コロイダルアルミナ、カチオン性アルミニウム酸化物又はその水和物、擬ペーマイト等）、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイソウ土、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、水酸化マグネシウム、などの無機顔料、更にスチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチ

ックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等を挙げることができる。

【0043】本発明に用いられる無機顔料を含有するインク受容層には、バインダーとして高分子化合物を含んでもよい。好ましい高分子化合物としては、顔料の保護コロイドとして機能し、且つ、インク受容層としてインクと親和性を有する化合物であれば、如何なる化合物でもよい。

【0044】バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコール等；無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性バインダー；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダーを挙げることができる。又、従来公知の染料を定着する目的として添加するカチオン性樹脂を併用することもできる。

【0045】バインダーの総量は、目的とするインクジェット記録シートの特性に合わせて、適宜調整することが出来るが、一般には、無機顔料及びその他の無機あるいは有機の微粒子100重量%に対して、5~60重量%である。このインク受容層は塗工量（乾燥固形分）として、5g/m²~50g/m²が好ましい。更に、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、染料定着剤（カチオン性高分子）、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤、架橋剤等を適宜配合することもできる。

【0046】本発明で使用出来る熱可塑性有機高分子としては、例えばポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリメトキシスチレン、ポリクロルスチレン等のポリモノビニリデン芳香族、ポリ塩化ビニル、ポリビニルシクロヘキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等のポリオレフィン及びポリハロオレフィン類、ポリメタクリレート、ポリクロルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の α 、 β -エチレン性不飽和

酸のエステル類の重合体等及びこれらの共重合体等が挙げられる。特に低密度ポリオレフィンが好ましく使用出来る。

【0047】熱可塑性有機高分子微粒子は、例えば一種またはそれ以上のビニル単量体からエマルジョン重合してつくった、スラリー状のプラスチックピグメントやラテックス、及びその乾燥物や固体状のプラスチックを各種手段によって粉碎した微粉末や微粒状に成型した粉末等として得られる。これら熱可塑性有機高分子微粒子の大きさとしては通常直径0.01 μ m~50 μ mのものが使用される。直径0.1 μ m~20 μ mのものが好ましく使用される。直径が0.01 μ mより小さいと形成される空隙が小さくなりすぎ、インクの吸収性を遅くするため好ましくない。また50 μ mより大きいと、インクのドットより大きな面積を占める粒子が表面に存在することになり、画質が低下するので好ましくない。

【0048】本発明に用いられる熱可塑性有機高分子微粒子を含む塗工層には、コロイダルシリカを含有する事が好ましい。特にコロイダルシリカを熱可塑性有機高分子微粒子100重量部に対して30重量部以内で配合することにより、インクジェット記録画像の色彩性を改良され、更に熱可塑性有機高分子微粒子皮膜の粘着性を弱めることができ、加熱皮膜化する際に加熱ロールに粘着することがなくなるので好ましい。30部以上加えると皮膜の連続性を阻害し、画像の耐水性を低下させることがある。

【0049】本発明で用いられるコロイダルシリカとしては、例えば粒子径5nm以上100nm以下の球状コロイダルシリカや、これらが複数個結合して30nm以上800nm以下の粒子径を有する非球状コロイダルシリカ等が挙げられる。

【0050】本発明に用いられる熱可塑性有機高分子微粒子を含む塗工層には、バインダーとして高分子化合物を含んでもよい。好ましい高分子化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、無水マレイン酸重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、でんぶん、ポリビニルピリジン、ゼラチン、カゼイン、アイオノマー、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、プルラン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等である。また、非水溶性の高分子化合物としては、例えば、ポリ酢酸ビニルなどのポリビニルエステル類、ブチラール樹脂などのポリアセタール類、ポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸エステル類等のラテックス類である。好ましくは、ポリビニルピロリドンである。これらの高分子化合物は、単独乃至複数併用してもよく、熱可塑性有機高分子微粒子に対し、1~30重量%を添加する。好ましくは、3~20重量%である。上記の添加

量の範囲以下では熱可塑性有機高分子微粒子の接着性が不良になり、添加量の範囲以上ではインク吸収性を阻害する。

【0051】最表層の実質的に熱可塑性有機高分子微粒子とバインダーからなる層は塗工量（乾燥固形分）として、 $0.5\text{ g/m}^2 \sim 50\text{ g/m}^2$ が好ましい。更に、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、染料定着剤（カチオン性高分子）、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤等を適宜配合することもできる。

【0052】これらのインク受容層及び熱可塑性有機高分子微粒子層を、前記支持体の上に設けた場合は、インクの吸収性にすぐれ、且つ精細な記録画像が記録できる記録シートが得られる。

【0053】これらのインク受容層及び熱可塑性有機高分子微粒子層を塗工する方法としては、各種ブレードコート、ロールコート、エアナイフコート、バーコート、ロッドコート、ゲートルールコート、カーテンコート、ショートドウェルコート、グラビアコート、フレキシコグラビアコート、サイズプレス、フィルムトランスファーロールコート、スライドホッパー方式等の各種装置をオンマシン或はオフマシンで用いることができる。

【0054】又、塗工後には、マシンカレンダー、熱カレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダーを用いて仕上げて良い。

【0055】本発明における支持体のインク受容層を設ける反対側の面には、帯電防止性、搬送性、カール防止性、筆記性、糊付け性等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、滑剤、マッ酸化剤、界面活性剤等を適宜組み合わせ合わせて添加せしめることが出来る。

【0056】本発明における熱可塑性有機高分子微粒子からなる最表層の役割は、飛翔し最表層に付着したインクを、直ちに吸収し溶媒を下層に受け渡すことと、インクジェット記録後、適当な手段によって被膜化し、記録画像を水や光から保護することである。

<インク受容層配合A>

気相法合成非晶質シリカ（アエロジル300、日本アエロジル社製）	100部
PVA（PVA117、クラレ社製、10%水溶液）	200部
カチオン性染料定着剤	
（スミレズレジン1001、住友化学社製、30%水溶液）	50部
水	450部

【0063】

<インク受容層配合B>

気相法合成非晶質シリカ（アエロジル200、日本アエロジル社製）	60部
湿式法合成非晶質シリカ（ファインシルX37B、トクヤマ社製）	40部
ポリビニルアルコール（R1130、クラレ社製、10%水溶液）	200部

*【0057】本発明のインクジェット記録シートは、インクジェット記録装置で文字や画像を記録したままの状態では、インク受容層が空隙を有しているために、画像は白っぽく、あまり鮮明ではない。本発明ではインクジェット記録画像を記録した後、最表層の熱可塑性有機高分子微粒子を、溶解、又は融解して被膜化して耐水性の透明な層に変化させる工程が必要である。

【0058】最表層を被膜化する方法としては、熱可塑性有機高分子の溶媒を付与して溶解させたり、熱を加えて融解被膜化する方法等がある。熱を加えるに際して熱可塑性有機高分子の軟化点を下げる物質、特に可塑剤をあらかじめ付与してから加熱することは被膜形成に有利である。

【0059】更に、通常熱可塑性有機高分子に使われるような紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、光安定剤等を付与することは、形成された熱可塑性有機高分子被膜の劣化を防ぎ、更にインクジェット画像の染料の耐光性を向上させるために望ましい。

【0060】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例において示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

【0061】<支持体の作製>ダブルディスクリファイナーで320ml、csfまで叩解した広葉樹漂白クラフトパルプを75重量%、及びダブルディスクリファイナーで430ml、csfまで叩解した針葉樹漂白クラフトパルプを25重量%から成る混合パルプに対し、カチオン化澱粉1.0重量%、アルキルケテンダイマーサイズ剤0.1重量%、及び重質炭酸カルシウム填料を7重量%添加して紙料スラリーを調製した。その紙料スラリーから、長網抄紙機で紙匹を形成しプレスで搾水後、多筒式ドライヤー乾燥工程で乾燥し、乾燥の途中で酸化澱粉の5重量%溶液をサイズプレスし（付着量は両面乾燥固形分で 3.5 g/m^2 ）、最終的に得られる基紙水分が絶乾水分で8重量%になるように乾燥し、マシンカレンダー処理して、坪量 120 g/m^2 のインクジェット記録シート用の支持体を製造した。

【0062】

	13	14
	水	500部
【0064】	<p><インク受容層配合C></p> <p>γ型酸化アルミニウム微粒子（酸化アルミニウムC、デグサ社製） 100部</p> <p>PVA（PVA117、クラレ社製、10%水溶液） 200部</p> <p>カチオン性染料定着剤</p> <p>（スミレーズレジジン1001、住友化学社製、30%水溶液） 50部</p> <p>水 450部</p>	
【0065】	<p><インク受容層配合D></p> <p>γ型酸化アルミニウム微粒子（酸化アルミニウムC、デグサ社製） 70部</p> <p>湿式法合成非晶質シリカ（ファインシルX37B、トクヤマ社製） 30部</p> <p>ポリビニルアルコール（R1130、クラレ社製、10%水溶液） 200部</p> <p>水 500部</p>	
【0066】	<p><インク受容層配合E></p> <p>アルミナ水和物分散液（固形分20重量%液） 100部</p> <p>ポリビニルアルコール（PVA235、クラレ社製、15%水溶液） 17部</p> <p>水 50部</p>	
【0067】	20	
	<p><インク受容層配合F></p> <p>アルミナ水和物分散液（固形分20重量%液） 400部</p> <p>湿式法合成非晶質シリカ（ファインシルX37B、トクヤマ社製） 20部</p> <p>ポリビニルアルコール（PVA235、クラレ社製、15%水溶液） 20部</p> <p>カチオン性染料定着剤</p> <p>（スミレーズレジジン1001、住友化学社製、30%水溶液） 50部</p> <p>水 50部</p>	
【0068】	<p><インク受容層配合G></p> <p>湿式法合成非晶質シリカ（ニップシールNS、日本シリカ工業社製） 100部</p> <p>ポリビニルアルコール（PVA117、クラレ社製、10%水溶液） 200部</p> <p>水 500部</p>	
【0069】	<p><熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合A></p> <p>熱可塑性有機高分子微粒子（ケミパールM200：三井化学社製） 25部</p> <p>（固形分）</p> <p>ポリビニルピロリドン 3.0部</p>	
【0070】	<p><熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合B></p> <p>熱可塑性有機高分子微粒子（ケミパールM200：三井化学社製） 25部</p> <p>（固形分）</p> <p>コロイダルシリカ（スノーテックスO、日産化学社製） 7部</p> <p>ポリビニルピロリドン 3.0部</p>	

【0071】実施例1

上記の支持体に、インク受容層配合Aの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量12g/m²になるように塗工、乾燥し、その上に熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合Aの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量10g/m²になるように塗工、乾燥して、実施例1のインクジェット記録シートを作製した。

【0072】実施例2

上記の支持体に、インク受容層配合Aの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量12g/m²になるように塗工、乾燥し、その上に熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合Bの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量10g/m²になるように塗工、乾燥して、実施例2のインクジェット記録シートを作製した。

上記の支持体に、インク受容層配合Eの塗工液をカーテ

上記の支持体に、インク受容層配合Eの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上に熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合Bの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 10 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、実施例10のインクジェット記録シートを作製した。

【0081】 实施例 11

上記の支持体に、インク受容層配合Fの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上に熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合Aの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 10 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、実施例11のインクジェット記録シートを作製した。

【0082】 实施例 12

上記の支持体に、インク受容層配合Fの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上に熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合Bの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 10 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、実施例12のインクジェット記録シートを作製した。

【0083】比較例 1

上記の支持体に、インク受容層配合Gの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上に熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合Aの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 10 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、比較例1のインクジェット記録シートを作製した。

【0084】比較例2

上記の支持体に、インク受容層配合Gの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上に熱可塑性有機高分子微粒子含有層配合Bの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 10 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、比較例2のインクジェット記録シートを作製した。

【0085】比較例3

上記の支持体に、インク受容層配合Aの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上にポリビニルピロリドンの5%液をカーテンコータにより乾燥塗工量 2 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、比較例3のインクジェット記録シートを作製した。

【0086】比較例4

上記の支持体に、インク受容層配合Cの塗工液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上にポリビニルピロリドンの5%液をカーテンコーターにより乾燥塗工量 2 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、比較例4のインクジェット記録シートを作製した。

【0087】比較例5

50 上記の支持体に、インク受容層配合Eの塗工液をカーテ

ンコーターにより乾燥塗工量 12 g/m^2 になるように塗工、乾燥し、その上にポリビニルピロリドンの5%液をカーテンコータにより乾燥塗工量 2 g/m^2 になるように塗工、乾燥して、比較例5のインクジェット記録シートを作製した。

【0088】＜インクジェット記録物の作製＞上記により得られたインクジェット記録シートに、エプソン社製カラーインクジェットプリンタ（PM-770C）を用い、4原色のべた印字及び高精細な写真画像の記録を行い、ついで、 120°C に加熱して、最表層を熔融し被膜化した。このようにして作製したインクジェット記録物について、下記の評価方法により評価し、その結果をまとめて表1に示す。

【0089】＜インク吸収性＞高精細な写真画像を描画した部分のインクの溢れや、流れ具合を目視で評価し、優れているものを○、一般的なものを△、使用に耐えないものを×とした。

【0090】＜画像色彩性＞記録画像の画質は、最表層を被膜化した後の、画像が完全にクリアーに見えるものを◎、クリアーに見えるものを○、ややかすみがかかったようにくすんで見えるものを△、白っぽく彩度が低下しているものを×とした。○以上が色彩性としては良好である。

【0091】＜画像保存性＞記録画像の保存性は、最表層を被膜化した後、 20°C 65%RHの条件下で、6.5kWのキセノンランプを30cmの距離から60時間照射し、光及び空気による、マゼンタベタ印字部の褪色を測定した。印字濃度が照射前と比較して70%以上のものを◎、50%以上70%未満のものを○、20%以上50%未満のものを△、20%未満のものを×とした。○以上が画像保存性が良好である。

【0092】＜画像耐水性＞画像耐水性は、最表層を被膜化した後、スポイトで1滴の水をたらし1日放置して、画像が全く滲んだり流れたりしなかったものを○、やや画像がぼやけるものを△、画像が滲んだりぼやけて流れたりしたものを×とした。○のものが耐水性が良好

である。

【0093】

【表1】

試料No.	吸収性	色彩性	保存性	耐水性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	◎	○	○
実施例3	○	◎	○	○
実施例4	○	◎	○	○
実施例5	○	◎	○	○
実施例6	○	◎	○	○
実施例7	○	◎	○	○
実施例8	○	◎	○	○
実施例9	○	◎	○	○
実施例10	○	◎	○	○
実施例11	○	◎	○	○
実施例12	○	◎	○	○
比較例1	△	△	○	○
比較例2	△	△	△	×
比較例3	△	△	△	×
比較例4	△	○	△	×
比較例5	△	○	△	×

【0094】表1の結果、本発明の実施例の如くインク受容層下層に気相法シリカ、 γ 型酸化アルミニウム微粒子、アルミナ水和物を含有し、上層に熱可塑性有機高分子微粒子層を設けたインクジェット記録シートに画像記録後、熱をかけて熱可塑性有機高分子微粒子層を熱で皮膜化した記録物は、色彩性、吸収性、保存性、耐水性共に全て良好であるが、比較例1、2は、下層に気相法シリカ、 γ 型酸化アルミニウム微粒子、アルミナ水和物を使用していないため、色彩性で劣り、更に比較例3～5は上層に熱可塑性有機高分子微粒子層がないため、耐水性が悪く実用的でない。更に、熱可塑性有機高分子微粒子層にコロイダルシリカを配合した実施例2、4、6、8、10、12では、 120°C に加熱した際、最表層のべたつきが少なく、また色彩性も優れていた。

【0095】

【発明の効果】以上から、本発明によれば、印字後加熱することで、表面が熔融樹脂で被覆され、耐水性、保存性の良いインクジェット記録物が得られ、更に色彩性、インク吸収性にも優れたインクジェット記録シートが得られる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-203152

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B32B 9/00
B41J 2/01

(21)Application number : 11-006002

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 13.01.1999

(72)Inventor : ISHIMARU TOMOKO

(54) INK JET RECORDING SHEET AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet having excellent printing characteristics, gloss, water resistance and damage resistance.

SOLUTION: In the ink jet recording sheet comprising an ink receptive layer provided on at least one surface of a waterproofing support, the receptive layer contains a pigment having a mean particle size of 1 to less than 5 μm and a pigment having a mean particle size of 5 μm or above. A layer made of thermoplastic organic resin particles is provided on an upper layer of the ink receptive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office